

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-56462

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

(51) Int. Cl.⁵

C 0 3 C 3/068
 3/155
 3/21
 3/247
 3/253

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-182095

(22) 出願日 平成5年(1993)6月29日

(31) 優先権主張番号 P4225638.0

(32) 優先日 1992年8月3日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 P4242859.9

(32) 優先日 1992年12月18日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 591004869

カールーツァイスースティフツング
CARL-ZEISS-STIFTUNG
ドイツ連邦共和国、デー89518 ハイデ
ンハイム、アン、デル、ブレンツ (番地な
し)

(72) 発明者 マルク、クレメント

ドイツ連邦共和国、6500 マインツ、ゼー
メリングシュトラーゼ 19

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】眼鏡及び光学軽量ガラス

(57) 【要約】

【目的】 $B_2O_3 - La_2O_3 - CaO$ 系において、屈折率 > 1.88 、アッペ数 ≥ 30 、密度 ≤ 4.15 又は $\leq 4 \text{ g/cm}^3$ の光学及び眼鏡用ガラスを提供する。

【構成】 ガラスは、重量%基準で、 $SiO_2 : 0 \sim 1$
 $GeO_2 : 0 \sim 3$ 、 $\Sigma SiO_2 + GeO_2 : 0 \sim 1$
 2 、 $B_2O_3 : 14 \sim 30$ 、 $P_2O_5 : 0 \sim 2$ 、 Σ アルカリ酸化物： $0 \sim 2$ 、 $CaO : 11 \sim 22$ 、 $\Sigma MgO +$
 $SrO + BaO + ZnO + PbO : 0 \sim 2$ 、 $Al_2O_3 : 0 \sim 2$ 、 $La_2O_3 : 20 \sim 31$ 、 $Y_2O_3 : 0 \sim 5$ 、 $\Sigma Bi_2O_3 + Gd_2O_3 : 0 \sim 2$ 、 $\Sigma La_2O_3 + Y_2O_3 : < 31$ 、 $TiO_2 : 6 \sim 14$ 、 $ZrO_2 : 2 \sim < 8$ 、 $Ta_2O_5 : 0 \sim 5$ 、 $Nb_2O_5 : > 20 \sim 30$ 、 $WO_3 : 0 \sim 2$ 、 $F : 0 \sim 2$ 、 $SO_3 : 0 \sim 2$ の組成及び必要に応じて慣用量の消澄剤を有する。上記範囲より Nb_2O_5 含量を低くすれば、密度は僅かに増大するがはるかに安価にガラスを製造できる。

1

【特許請求の範囲】

S i O ₂	0~12重量%
G e O ₂	0~3 重量%
$\Sigma S i O_2 + G e O_2$	0~12重量%
B ₂ O ₃	14~30重量%
P ₂ O ₅	0~2 重量%
L i ₂ O	0~2 重量%
N a ₂ O	0~2 重量%
K ₂ O	0~2 重量%
C s ₂ O	0~2 重量%
Σ アルカリ酸化物	0~2 重量%
C aO	11~22重量%
$\Sigma M g O + S r O + B a O + Z n O + P b O$	0~2 重量%
A l ₂ O ₃	0~2 重量%
L a ₂ O ₃	20~31重量%
Y ₂ O ₃	0~5 重量%
$\Sigma B i_2 O_3 + G d_2 O_3$	0~2 重量%
$\Sigma L a_2 O_3 + Y_2 O_3$	<31 重量%
T i O ₂	6~14重量%
Z r O ₂	2~<8重量%
T a ₂ O ₅	0~5 重量%
N b ₂ O ₅	>20~30重量%
W O ₃	0~2 重量%
F	0~2 重量%
S O ₃	0~2 重量%

を有し、必要に応じて慣用の量の清澄剤を含有すること
※【請求項2】 下記の組成
を特徴とする眼鏡及び光学ガラス。

※

S i O ₂	5~9 重量%
B ₂ O ₃	15~19重量%
L i ₂ O	0~1 重量%
N a ₂ O	0~1 重量%
K ₂ O	0~1 重量%
C s ₂ O	0~1 重量%
Σ アルカリ酸化物	0~1 重量%
M g O	0~1 重量%
C aO	12~15重量%
S r O	0~2 重量%
B aO	0~1 重量%
Z n O	0~2 重量%
P b O	0~1 重量%
$\Sigma M g O + S r O + B a O + P b O$	0~2 重量%
A l ₂ O ₃	0~2 重量%
L a ₂ O ₃	23~27重量%
Y ₂ O ₃	0~3 重量%
$\Sigma L a_2 O_3 + Y_2 O_3$	<27 重量%
T i O ₂	6~10重量%
Z r O ₂	5~<8重量%
T a ₂ O ₅	0~3 重量%
N b ₂ O ₅	>20~30重量%
W O ₃	0~2 重量%

を有し、必要に応じて慣用の量の清澄剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のガラス。

【請求項3】 Nb_2O_5 を >20 、 $5\sim25$ 重量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のガラス。

【請求項4】 MgO 、 BaO 、 SrO 、 PbO 及び WO_3 を含有しないことを特徴とする請求項1乃至3のい*

SiO_2	0~10重量%
GeO_2	0~2重量%
$\Sigma SiO_2 + GeO_2$	0~10重量%
B_2O_3	13~23重量%
P_2O_5	0~2重量%
Li_2O	0~2重量%
Na_2O	0~2重量%
K_2O	0~2重量%
Cs_2O	0~2重量%
Σ アルカリ酸化物	0~2重量%
CaO	10~20重量%
$\Sigma MgO + SrO + BaO + ZnO + PbO$	0~2重量%
Al_2O_3	0~2重量%
La_2O_3	>28~33重量%
Y_2O_3	0~5重量%
$\Sigma Bi_2O_3 + Gd_2O_3$	0~2重量%
$\Sigma La_2O_3 + Y_2O_3$	>28~33重量%
TiO_2	7~12重量%
ZrO_2	4~<8重量%
Ta_2O_5	0~5重量%
Nb_2O_5	13~21重量%
WO_3	0~2重量%
F	0~1重量%
SO_3	0~1重量%

を有し、必要に応じて慣用の量の清澄剤を含有することを特徴とする眼鏡及び光学ガラス。

【請求項7】 MgO 、 BaO 、 SrO 、 PbO 及び WO_3 を含有しないことを特徴とする請求項6に記載のガラス。

【請求項8】 比 $La_2O_3 : Nb_2O_5 > 1.44$ であることを特徴とする請求項6又は7に記載のガラス。

【請求項9】 1.88より大きい屈折率 n_d 、31より大きいアッペ数 v_d 及び $4.15 g/cm^3$ 以下の密度を有することを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載のガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高屈折性でしかも軽量な眼鏡及び光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】眼鏡ガラス、特に高いジオプトリーを有する眼鏡ガラスについて、眼鏡装着者にとってガラスの重量従ってまた眼鏡の重量が軽減されるように、高屈折

* すれか一項に記載のガラス。

【請求項5】 1.88より大きい屈折率 n_d 、30以上のアッペ数 v_d 及び $4.00 g/cm^3$ 以下の密度を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項6】 下記の組成

SiO_2	0~10重量%
GeO_2	0~2重量%
$\Sigma SiO_2 + GeO_2$	0~10重量%
B_2O_3	13~23重量%
P_2O_5	0~2重量%
Li_2O	0~2重量%
Na_2O	0~2重量%
K_2O	0~2重量%
Cs_2O	0~2重量%
Σ アルカリ酸化物	0~2重量%
CaO	10~20重量%
$\Sigma MgO + SrO + BaO + ZnO + PbO$	0~2重量%
Al_2O_3	0~2重量%
La_2O_3	>28~33重量%
Y_2O_3	0~5重量%
$\Sigma Bi_2O_3 + Gd_2O_3$	0~2重量%
$\Sigma La_2O_3 + Y_2O_3$	>28~33重量%
TiO_2	7~12重量%
ZrO_2	4~<8重量%
Ta_2O_5	0~5重量%
Nb_2O_5	13~21重量%
WO_3	0~2重量%
F	0~1重量%
SO_3	0~1重量%

率を有するガラスが開発されている。さらにまたできるだけ低い比重を有する高屈折性ガラスを製造することも試みられている。極めて高い屈折率を有するガラスが米国特許第4,120,732号明細書により知られている。しかし、このガラスの欠点は、高い屈折率は専ら比較的多量の WO_3 の添加によって得られるので、ガラスの密度が不都合に高くならざるを得ないことがある。米国特許第4,128,432号明細書には良好な屈折率を有する光学ガラスが記載されているが、この屈折率は PbO 成分によって生起されるから、このガラスも軽量ガラスと呼ぶことはできない。米国特許第4,732,876号明細書には上述のような軽量ガラスについて記載されているが、このガラスの場合は屈折率が十分でない。最後に、更にドイツ特許第3201346号明細書には二重焦点眼鏡の近焦点部レンズに適した光学ガラスが記載されている。このガラスも屈折率が必ずしも十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

は、密度が好ましくは4.2 g/cm³以下であり、少なくとも1.85の高い屈折率を有するガラスを見出すことにある。しかも、ガラスは優れた結晶化安定性を有し、良好な耐薬品性を持つものでなければならない。*

S i O ₂	0~12重量%
G e O ₂	0~3重量%
$\Sigma S i O_2 + G e O_2$	0~12重量%
B ₂ O ₃	14~30重量%
P ₂ O ₅	0~2重量%
L i ₂ O	0~2重量%
N a ₂ O	0~2重量%
K ₂ O	0~2重量%
C s ₂ O	0~2重量%
Σ アルカリ酸化物	0~2重量%
C aO	11~22重量%
$\Sigma M g O + S r O + B a O + Z n O + P b O$	0~2重量%
A l ₂ O ₃	0~2重量%
L a ₂ O ₃	20~31重量%
Y ₂ O ₃	0~5重量%
$\Sigma B i_2 O_3 + G d_2 O_3$	0~2重量%
$\Sigma L a_2 O_3 + Y_2 O_3$	<31重量%
T iO ₂	6~14重量%
Z rO ₂	2~<8重量%
T a ₂ O ₅	0~5重量%
N b ₂ O ₅	>20~30重量%
W O ₃	0~2重量%
F	0~2重量%
S O ₃	0~2重量%

を有し、必要に応じて慣用の量の清澄剤を含有することを特徴とする眼鏡及び光学ガラス（以下、第一のガラスということもある）が提供される。上記の組成範囲のガラスとすることにより、密度が約4.2 g/cm³以下、好ましくは4.0 g/cm³以下であり、少なくとも

*【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明の第一の側面によれば、酸化物基準で下記の組成

S i O ₂	0~10重量%
G e O ₂	0~2重量%
$\Sigma S i O_2 + G e O_2$	0~10重量%
B ₂ O ₃	13~23重量%
P ₂ O ₅	0~2重量%
L i ₂ O	0~2重量%
N a ₂ O	0~2重量%
K ₂ O	0~2重量%
C s ₂ O	0~2重量%
Σ アルカリ酸化物	0~2重量%
C aO	10~20重量%
$\Sigma M g O + S r O + B a O + Z n O + P b O$	0~2重量%
A l ₂ O ₃	0~2重量%
L a ₂ O ₃	>28~33重量%
Y ₂ O ₃	0~5重量%
$\Sigma B i_2 O_3 + G d_2 O_3$	0~2重量%
$\Sigma L a_2 O_3 + Y_2 O_3$	>28~33重量%

※も1.85、好ましくは1.88より大きい屈折率n_d、及び30以上のアッペ数νdを有するガラスが提供される。

【0005】本発明の第二の側面によれば、下記の組成

7
 TiO_2
 ZrO_2
 Ta_2O_5
 Nb_2O_5
 WO_3
F
 SO_3

8
7~12重量%
4~<8重量%
0~5重量%
13~21重量%
0~2重量%
0~1重量%
0~1重量%

を有し、必要に応じて慣用の量の清澄剤を含有することを特徴とする眼鏡及び光学ガラス（以下、第二のガラスということもある）が提供される。上記の組成範囲のガラスとすることにより、1.88より大きい屈折率n_d、3.1より大きいアッペ数n_d及び4.15 g/cm³以下の密度を有するガラスが提供される。上記組成範囲の本発明の第二のガラスは、第一のガラスに比べて比重が僅かに高いが、とりわけ酸化ランタン含量がやや高く、酸化ニオブ含量がやや低いことが前記第一のガラスと異なり、このため安価に製造することができる。

【0006】

【発明の作用及び態様】本発明のガラス系は、基本的には成分B₂O₃、La₂O₃及びCaOで構成される。所期の屈折率を得るために成分TiO₂、Nb₂O₅及びZrO₂を添加する。また、耐薬品性を高め、結晶化特性を改善するために、ガラスにさらにSiO₂及びGeO₂を添加することができる。B₂O₃含量の限界は、十分な耐薬品性の要求と網目形成成分としての機能で決まる。B₂O₃含量が3.0重量%を超えると、上記の必要条件の第1の要求を満たすのが極めて困難になる。一方、B₂O₃含量が1.3重量%未満に低下すると、ガラスの安定性が損なわれる。従って好適には、B₂O₃含量の下限は1.4重量%未満に低下させないことが好ましい。B₂O₃含量の好適な範囲は、非常に低い密度のガラス（第一のガラス）については1.5~1.9重量%であり、やや高い密度のガラス（第二のガラス）では1.3~2.3重量%である。

【0007】ガラスの安定性を高めるために、更に網目形成成分SiO₂及びGeO₂を合計1.2重量%以下の量で添加することができる。但し、GeO₂含量は3重量%を超えないものとする。低密度のガラス（第一のガラス）には5~9重量%のSiO₂含量が好ましい。その場合、GeO₂の含有を差控える。ガラスの比重が僅かに高いことが許される場合（第二のガラス）には、0~1.0重量%のSiO₂+GeO₂総含量が好ましい。但し、その場合、この合計量の内のGeO₂含量は2重量%を超えてはならない。この場合も、ガラスはGeO₂を含まないことが好ましい。ガラスの安定性を改善するためにさらに少量のP₂O₅をガラスに加えることができる。但し、P₂O₅は屈折率を引き下げる作用があるので、2重量%のP₂O₅含量を超えてはならない。この場合も、ガラスはP₂O₅を含まないことが好ましい。

【0008】アルカリ酸化物はガラスの溶融を容易にするので、ガラスに添加することができる。但し、屈折率を引き下げる作用が強い。この理由から、アルカリ酸化物の総含量（総和M₂O）は2重量%を超えてはならない。その際、酸化リチウム含量は0.5重量%以下であることが好ましく、一方、ナトリウム、カリウム及びセシウムの酸化物は最大量がそれぞれ2重量%であってよい。但し、アルカリ酸化物含量（総和M₂O）を合計で最大1重量%に制限することが好ましい。特に好ましいのはアルカリ酸化物を含まないガラスである。

【0009】成分La₂O₃は要求される光学値の達成に寄与する。La₂O₃含量の範囲は、低密度ガラス（第一のガラス）については2.0~3.1重量%、好ましくは2.3~2.7重量%の量である。ガラスの密度の僅かな増加が許容される場合には、La₂O₃含量は2.3重量%超過、最大3.3重量%までである。ガラス密度を低減するためにLa₂O₃をY₂O₃で置換することができるが、Y₂O₃含量の増加につれてガラス価格が比較にならない程急騰するので、この置換には限界がある。この理由から、Y₂O₃含量は最大5重量%とし、3重量%以下であることが好ましい。但し、特に低い密度のガラスを希望する場合は、ランタン及びイットリウムの

酸化物の含量が合計3.1重量%、特に2.7重量%を超えてはならない。僅かな密度増加が許容される場合（第二のガラス）においては、La₂O₃+Y₂O₃含量を2.8重量%超過、最大3.3重量%以下とする。限られた範囲内でLa₂O₃とY₂O₃をBi₂O₃又はGd₂O₃で置換することができるが、この2つの物質はガラス密度を不都合に高めるので、Bi₂O₃+Gd₂O₃含量の上限は合計2重量%を超えてはならない。好適には、ガラスはBi₂O₃もGd₂O₃も含まないことが好ましい。また、化学的性質の改善のために、ガラスにさらにAl₂O₃を添加することができる。しかし、Al₂O₃含量の増加と共にガラスの失透安定性が低下するので、Al₂O₃含量の上限2重量%を超えてはならない。好適には、0.2重量%のAl₂O₃含量が好ましい。

【0010】所望の高い屈折率を得るために、ガラスは6~1.4重量%の量の成分TiO₂を含む。比重が低いガラス（第一のガラス）の場合、6~1.0重量%のTiO₂含量、比重がやや高いガラス（第二のガラス）の場合、7~1.2重量%のTiO₂含量が好ましい。また、低い比重のガラスについては、>2.0~3.0重量%、好

ましくは>20~25重量%の量のNb₂O₅を添加する。やや高い比重が許容されるガラス(第二のガラス)の場合、13~21重量%のNb₂O₅含量でよい。さらに、本発明のガラスは、2重量%以上、8重量%未満の量の酸化ジルコニウムを含有する。低密度ガラス(第一のガラス)の場合には5重量%以上、8重量%未満の酸化ジルコニウム含量が好ましく、やや高い密度のガラス(第二のガラス)の場合には4重量%以上、8重量%未満の酸化ジルコニウム含量が許される。成分TiO₂、Nb₂O₅及びZrO₂のうち、成分TiO₂は密度の増加が極めて少なくて屈折率を大幅に増大する効果がある。但し、軽量ガラスでは14重量%、特に10重量%、やや重いガラスでは12重量%の含量を超えてはならない。さもなければ所期のアップ数がもはや得られない恐れがあるからである。高い含量のZrO₂は失透傾向の増大を招くため、ZrO₂含量の上限は8重量%未満とする。軽量ガラスのZrO₂の下限は2重量%、好ましくは5重量%であるが、やや重いガラスの場合には4重量%の下限とされる。これら3つの成分TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅は共に使用する。何故なら、1つの成分を省けば、残りの2つの成分の含量を増加してそれを補つても、失透傾向が増大するからである。13~21重量%のNb₂O₅成分を含有するやや重いガラス(第二のガラス)の場合、La₂O₃とNb₂O₅の比が1.44を超えるように選定すれば好都合である。やはり屈折率を増大するその他の物質、例えばTa₂O₅は5重量%以下、好ましくは3重量%以下の量、WO₃は2重量%以下の量で含有することができる。しかし、これらの成分はガラスの密度を高めるので、通常はTa₂O₅及びWO₃を含まないガラスが好ましいこ

とを考慮しなければならない。

【0011】また、本発明のガラスは、軽量ガラス(第一のガラス)の場合11~22重量%、好ましくは12~15重量%、やや重いガラス(第二のガラス)では好ましくは10~20重量%のCaOを含有する。その他のアルカリ土類酸化物と酸化鉛及び酸化亜鉛は、合計で最大2重量%ガラス中に含有することができる。その場合、酸化バリウム、酸化鉛及び酸化マグネシウムの含量がそれぞれ1重量%を超えないことが好ましい。しかし、本発明のガラスは、不可避の不純物を除き、MgO、BaO、SrO及びPbOを含まないことが好ましい。

【0012】本発明のガラスは、必要に応じてさらにそれぞれ最大2重量%の少量のF及びSO₃を含むことができる。但し、これらの成分はそれぞれ最大1重量%以下の量であるか、特に全く含有しないことが好ましい。さらにガラスは、慣用の消澄剤(例えばAs、Sb又はCeの酸化物)を慣用の量(0.1~0.6重量%、一般に約0.3重量%以下)で含むことができる。

【実施例】以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

【0014】慣用のガラス原料から8種類のガラス(No.1~8)を溶製した。組成と性質を表1及び表2にまとめて示す。ガラスNo.1~5は4g/cm³以下の密度を有し、一方、ガラスNo.6~8は4g/cm³を僅かに超える密度を有する。

【表1】

成 分	実施例No. (重量%)			
	1	2	3	4
S i O ₂	7.20	8.47	6.50	-
B ₂ O ₃	17.90	15.42	16.71	19.98
A l ₂ O ₃	-	-	0.20	-
N a ₂ O	-	-	0.05	-
K ₂ O	-	-	0.10	-
P ₂ O ₅	-	-	0.15	-
C a O	13.80	14.48	14.21	18.37
B a O	-	-	0.10	-
Z n O	-	-	-	0.06
L a ₂ O ₃	24.20	20.86	25.32	25.57
Y ₂ O ₃	-	-	-	0.99
T i O ₂	8.50	8.85	7.81	8.03
Z r O ₂	7.50	8.19	7.00	3.00
N b ₂ O ₅	21.50	23.44	21.82	24.00
F e - O	0.12	0.29	0.03	-
F	0.20	0.50	0.06	-
L a ₂ O ₃ / N b ₂ O ₅	1.13	0.89	1.16	1.07
屈折率n d	1.8819	1.8878	1.8814	1.8822
アッベ数v d	30.60	30.00	31.00	30.20
密度ρ (g/cm ³)	3.98	3.95	4.00	3.99

【0015】

【表2】

成 分	実施例No. (重量%)			
	5	6	7	8
S i O ₂	6.25	5.00	8.02	2.50
B ₂ O ₃	16.96	15.00	15.67	17.41
C a O	14.35	18.32	12.71	17.97
Z n O	—	—	0.17	0.16
L a ₂ O ₃	24.69	28.60	32.92	28.40
T i O ₂	9.02	8.00	10.02	8.00
Z r O ₂	7.52	7.00	5.01	7.90
N b ₂ O ₅	20.73	18.08	15.20	17.56
F e - O	0.29	—	0.29	—
F	0.50	—	0.50	—
L a ₂ O ₃ / N b ₂ O ₅	—	1.58	2.17	1.62
屈折率n d	1.8868	1.8813	1.8836	1.8821
アッペ数ν d	30.50	32.09	32.01	32.00
密度ρ (g/cm ³)	3.99	4.10	4.10	4.11

【0016】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、密度が4.2 g/cm³以下であり、少なくとも1.85の高い屈折率を有するガラスが得られる。特に、本発明の低密度の第一のガラスにおいては、密度が好ましくは4.0 g/cm³以下であり、1.88より大きい屈折率及び30以上のアッペ数を有し、また僅かに密度の高い第二のガラスにおいても、4.15 g/cm³以下の密度であり、しかも1.88より大きい高い屈折率及び31*

*より大きい高いアッペ数を有し、いずれも眼鏡及び光学ガラスとして有利に用いることができる。さらに、本発明に係るガラスは、優れた結晶化安定性、良好な耐薬品性を有し、このように優れた品質の眼鏡及び光学ガラスを比較的有利なコストで製造することができる。本発明の第二のガラスでは、Nb₂O₅含量を第一のガラスより低く抑えることにより、密度は僅かに増大するが、はるかに安価にガラスを製造できるという利点も得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 ダヌータ、グラボウスキィー
ドイツ連邦共和国、6204 タウヌスシュタ
イン、フォル、デム、キルヒフォルスト

16

(72) 発明者 フォルクマール、ガイラー
ドイツ連邦共和国、6500 マインツーフィ
ンテン、ゼルトリウスリング 239